

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-116900

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 J 4/00		C 0 9 J 4/00	
// A 6 1 K 6/08		A 6 1 K 6/08	H
6/083		6/083	
C 0 7 D 285/125		C 0 7 D 285/12	D
285/135			E
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 22 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-288337	(71) 出願人	000003182 株式会社トクヤマ 山口県徳山市御影町1番1号
(22) 出願日	平成9年(1997)10月21日	(72) 発明者	木村 幹雄 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト クヤマ内
		(72) 発明者	相澤 將之 山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト クヤマ内

(54) 【発明の名称】 接着性組成物

(57) 【要約】

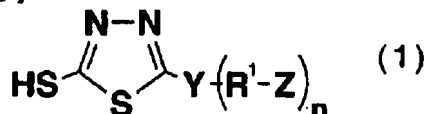
【課題】 金属、特に貴金属および貴金属合金に対して高い接着性を有する接着性組成物を提供する。

【解決手段】 (11-メタクリロイルオキシウンデシルチオ)-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールに代表されるメルカプトチアジアゾール誘導体、2, 2-ビス(4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン等のラジカル重合性単量体及び重合開始剤、さらには必要に応じてフィラーを含有してなる接着性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるラジカル重合性メルカプトチアジアゾール誘導体、ラジカル重合性単量体及び重合開始剤を含有してなる接着性組成物。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の2価の有機残基であり、Zはラジカル重合性不飽和結合を有する有機基を表し、Yは硫黄原子、窒素原子またはNH基を表し、nは1または2の整数であり、Yが窒素原子の時はnは2で、硫黄原子またはNH基の時はnは1である。)

【請求項2】 フィラーをさらに含有する請求項1記載の接着性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属、特に貴金属および貴金属合金に対して優れた接着性を有する接着性組成物に関する。本発明の接着性組成物は、金属にレジンを接着する医療、電子材料、精密機械および宝飾等の多くの分野で利用可能であるが、特に歯科分野において有用である。

【0002】

【従来の技術】従来、齲蝕等により損傷を受けた歯牙の修復には、金属製の補綴物を歯牙に接着する方法が広く行われている。このような金属製の補綴物と歯牙とを接着させるための接着剤として、特開昭58-21607号公報、特開昭61-293951号公報等に開示されているリン酸エステルモノマーやカルボン酸モノマーを配合した歯科用接着剤が用いられている。これら接着剤を用いた接着に際しては、接着力を向上させる目的で接着剤を補綴物に塗布するに先立ち各々の被着面の前処理が行われる。具体的には、歯牙に対してはリン酸に代表される酸の水溶液による処理が行われ、他方、補綴物の被着面に対しては一般にサンドブラスト処理を行い表面の粗造化が行われていた。

【0003】上記方法による接着は、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、スズ、アルミニウム、銅、チタン等の単金属およびこれらの元素を主成分とする単金属合金に対して優れた接着性を示す事が確認されている。しかしながら、貴金属合金(金、白金、パラジウム、銀等を主成分とする合金)に対する接着力は充分なものではなかった。そこで、貴金属合金を接着対象とする場合、その接着性を向上させる目的で、貴金属合金表面をサンドブラスト処理した後に更にスズメッキ、加熱酸化処理等の表面処理が行われていた。

【0004】しかしながら、かかるスズメッキや加熱酸化処理操作は煩雑であり、より簡便な方法として、サン

ドブラスト処理された貴金属合金面にプライマーを塗布する方法が提案され、操作の簡略化が図られている。

【0005】しかしながら、もっと簡便に、即ち上記プライマーによる表面処理操作を行うことを必ずしも必要としない貴金属および貴金属合金に対して充分な接着性を有する接着剤の開発が望まれていた。そこで、特開昭63-225674ではω-メルカプト基を有する化合物及び飽和炭素に結合したジスルフィド結合を有する化合物、特開昭64-90276ではチオリン酸基を有する化合物、特開平2-77478ではチオカルボン酸基を有する化合物さらに特開平9-67546ではトリアジンジチオン誘導体等の特定の官能基を有する重合性化合物を含む接着性組成物が提案され、プライマーによる表面処理操作を行うことを必ずしも必要としない接着剤が提案された。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ω-メルカプト基を有する化合物、チオリン酸基を有する化合物或いはチオカルボン酸基を有する化合物を含む接着剤は、これら化合物自身が不安定であるために保存安定性に問題がある。また、トリアジンジチオン誘導体或いは飽和炭素に結合したジスルフィド結合を有する化合物を含む接着剤は、いずれも口腔内の過酷な条件下においての接着耐久性に問題がある。

【0007】従って、本発明の目的は、金属、特に貴金属および貴金属合金に対して前処理を予め施すことなく充分な接着性を有し、さらに重合触媒の種類に影響を受けることなく強力かつ耐久的に接着し、しかも長期の保存安定性に優れた接着性組成物を見出すことである。

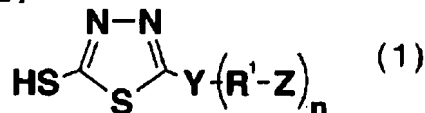
【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定構造のラジカル重合可能なメルカプトチアジアゾール誘導体を含有する接着性組成物が、貴金属に対する接着性に極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記一般式(1)で示されるラジカル重合性メルカプトチアジアゾール誘導体、ラジカル重合性単量体及び重合開始剤を含有してなる接着性組成物である。

【0010】

【化2】



【0011】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の2価の有機残基であり、Zはラジカル重合性不飽和結合を有する有機基を表し、Yは硫黄原子、窒素原子またはNH基を表し、nは1または2の整数であり、Yが窒素原子の時はnは2で、硫黄原子またはNH基の時はnは1であ

る。)

他の発明は、上記接着性組成物に更にフィラーを含有してなる接着性組成物である。

【0012】上記一般式(1)で表される本発明のラジカル重合性メルカプトチアゾール誘導体(以下、重合性メルカプトチアゾール誘導体という)において、 $R^1$ は炭素数1~20の2価の有機残基であれば何

\*ら制限されない。従って、アルキレン基の様な2価の鎖状または分枝を有する炭化水素基のみならず、主鎖中にエーテル結合もしくはエステル結合を有する有機基も含まれる。

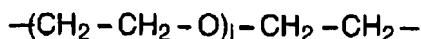
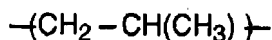
【0013】基 $R^1$ を具体的に例示すれば、

【0014】

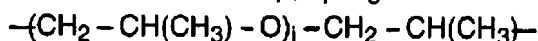
【化3】



$h = 1 \sim 20$



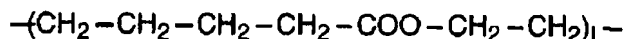
$i = 1 \sim 9$



$j = 1 \sim 5$



$k = 1 \sim 4$



$l = 1 \sim 4$

【0015】等が挙げられる(いずれの基も左端の炭素原子が基Yに結合し、右端の炭素原子が基Zに結合する)。

【0016】また、上記一般式(1)において、Zはラジカル重合性不飽和結合を有する有機基を表す。Zはラジカル重合性不飽和結合を有する有機基であれば特に制限されず、具体的にはメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、4-ビニルベンジルオキシ基、スチリル基、アリルオキシ基およびアリル基等が例示される。中でも、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基が重合性及び取り扱い易さ等の点で好適である。

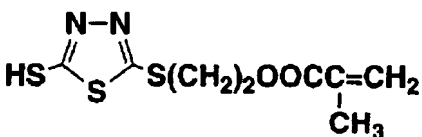
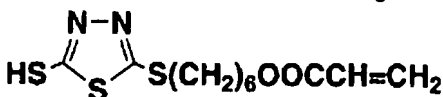
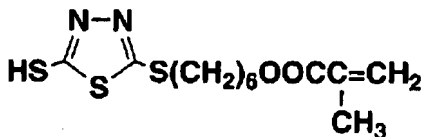
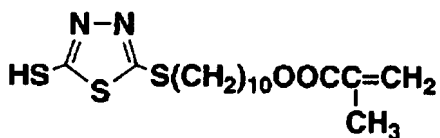
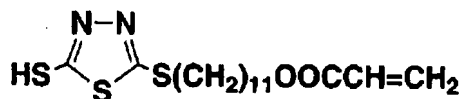
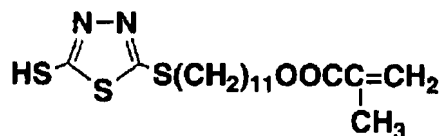
【0017】上記一般式(1)において、Yは硫黄原子、窒素原子またはNH基を表し、nは基 $[-R^1Z]$ の数を表し、1または2の整数であるが、Yが窒素原子の時はnは2で、Yが硫黄原子またはNH基の時はnは1である。

【0018】本発明で用いられる重合性メルカプトチアゾール誘導体を具体的に例示すれば下記のとおりである。

【0019】

【化4】

※



【0020】

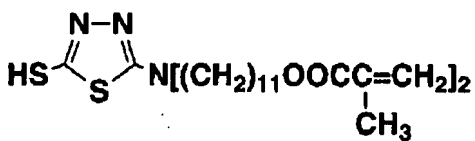
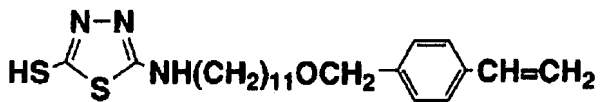
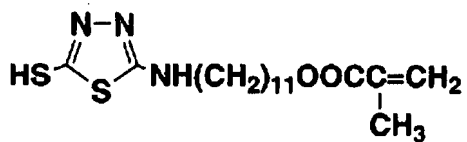
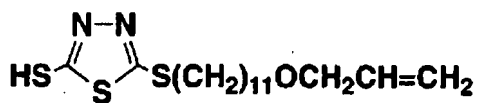
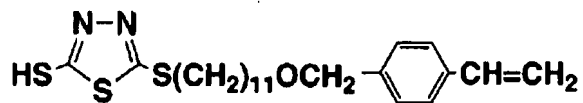
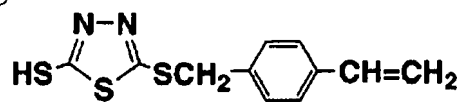
50 【化5】

(4)

特開平11-116900

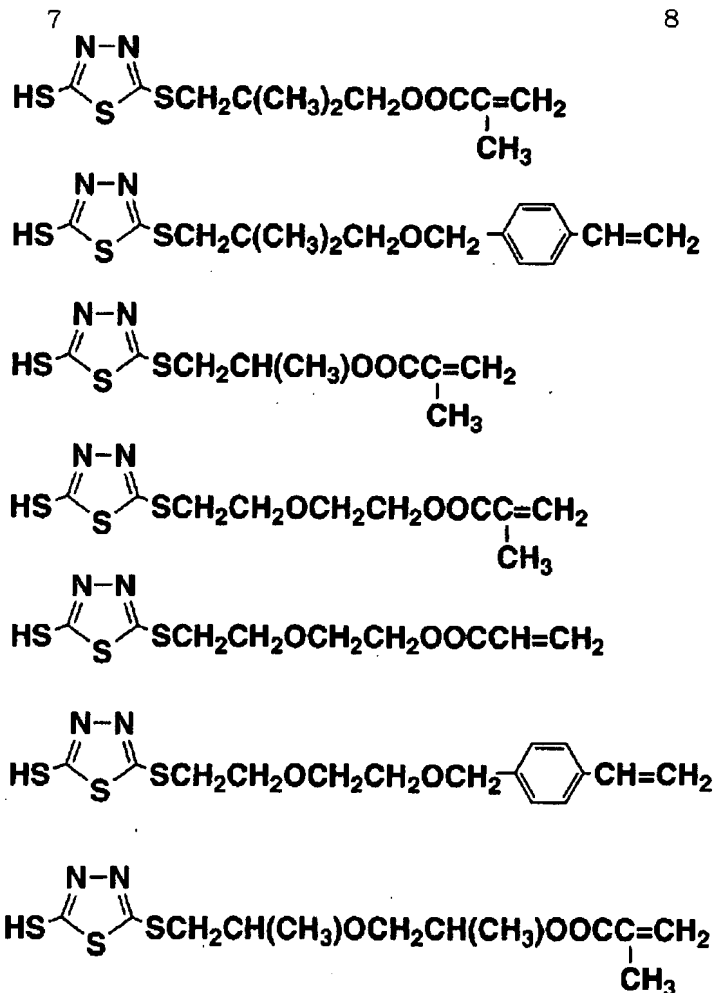
5

6



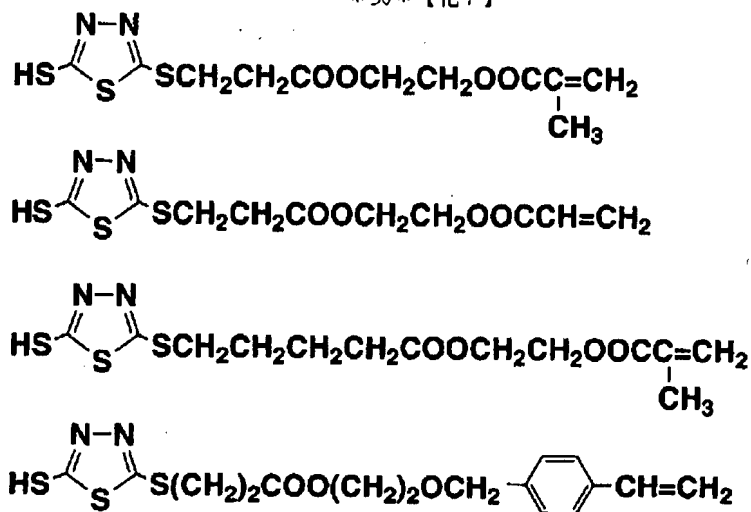
【0021】

\* \* 【化6】



【0022】

\*30\*【化7】

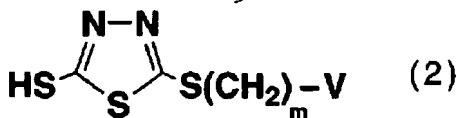


【0023】これら誘導体の中で、特に下記一般式  
 (2)で示される重合性メルカプトチアゾール誘導  
 体が、接着力および合成上の点で好ましく採用される。

※【化8】

【0024】

※50



【0025】(式中、Vはメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、または4-ビニルベンジルオキシ基を表し、mは6～11の整数を表す。)

本発明の接着性組成物において、かかる重合性メルカプトチアジアゾール誘導体の配合量は特に制限されるものではないが、接着強度の観点から、後述のラジカル重合性単量体100重量部に対し好ましくは0.005～30重量部の範囲内であり、より好ましくは0.01～10重量部であり、特に好ましくは0.05～5重量部である。該重合性メルカプトチアジアゾール誘導体の配合量が多すぎても少なすぎても貴金属および貴金属合金に対する接着強さが小さくなる傾向がある。

【0026】本発明の接着性組成物には、ラジカル重合性単量体が配合される。該ラジカル重合性単量体は特に限定されず、公知の単官能または多官能ラジカル重合性単量体、もしくは酸性基を含有するラジカル重合性単量体(以下、酸性基含有重合性単量体という)を用いることができる。

【0027】上記ラジカル重合性単量体としては、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリルアミド基、アクリルアミド基、スチリル基、アリル基等のラジカル重合可能な不飽和結合を有する単量体が挙げられる。中でも、メタクリロイルオキシ基またはアクリロイルオキシ基等を有する(メタ)アクリレート系ラジカル重合性単量体が重合性、接着性及び取り扱い易さの点で好適である。

【0028】一般に好適に使用される単官能ラジカル重合性単量体を具体的に例示すると、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート系単量体：N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の単官能(メタ)アクリルアミド系単量体：スチレン、α-メチルスチレン等の単官能スチレン系単量体が挙げられる。

【0029】一般に好適に使用される多官能ラジカル重合性単量体を具体的に例示すると、2, 2-ビス(4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-

(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)プロパン、2-(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2-(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2-(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシフェニル)-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシイソプロポキシフェニル)プロパン、1-(メタ)アクリロイルオキシメチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル ハイドロジェンマレート等の芳香族二官能(メタ)アクリレート系単量体：エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジ-2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジカルバメート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の脂肪族二官能(メタ)アクリレート系単量体：N, N'-メチレン(ビス)アクリルアミド等の二官能(メタ)アクリル酸アミド系単量体：ジビニルベンゼン、α-メチルスチレンジアマー等の二官能スチレン系単量体：ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルカーボネートなどの二官能アリル系単量体：トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート等の三官能(メタ)アクリレート系単量体：ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の四官能(メタ)アクリレート系単量体等が挙げられる。

【0030】酸性基含有重合性単量体としては、1分子中に少なくとも1つの酸性基と少なくとも1つの重合性不飽和基を持つ重合性単量体であれば特に限定されず、公知の化合物を用いることができる。該酸性基としてはリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、スルホン酸基等が好ましい。

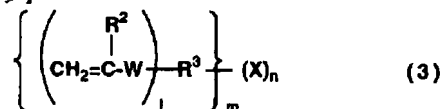
【0031】代表的なリン酸基、カルボン酸基、無水カ

11

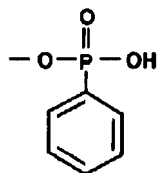
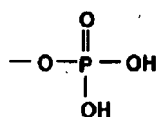
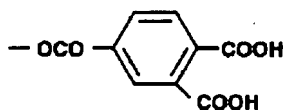
ルボン酸基、及びスルホン酸基を有する重合性単量体を下記一般式(3)で示す。

【0032】

【化9】



【0033】(式中、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基、Wはオキシカルボニル基(—COO—)、アミド基(—CONH—)、またはフェニレン基(—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—)を表し、R<sup>3</sup>は結合手、またはエーテル結合および/または \*



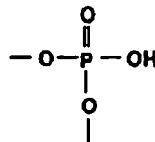
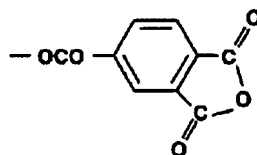
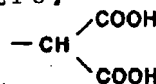
12

\* エステル結合を有していてもよい2～6価の炭素数1～30の有機残基、Xはリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、又はスルホン酸基を含有する基を表し、lは1～4の整数を、mおよびnは1又は2の整数を表す。但し、Wがオキシカルボニル基またはアミド基の場合にはR<sup>3</sup>は結合手とはならない。}

上記一般式(3)中、Xはリン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、スルホン酸基を含有する基であり、その構造は特に限定されることはないが、好ましい具体例は次の通りである。

【0034】

【化10】



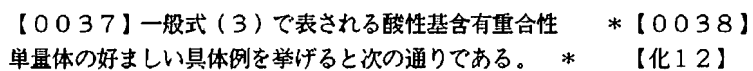
【0035】一般式(3)中、R<sup>3</sup>の構造は特に制限されることなく、結合手或いは公知のエーテル結合および/またはエステル結合を有してもよい2～6価の炭素数1～30の有機残基が採用され得る。該有機残基を具体的に例示すると次の通りである。尚、R<sup>3</sup>が結合手の ※

※ 場合とは基Wと基Xが直接結合した状態をいい、Wがオキシカルボニル基またはアミド基の場合にはR<sup>3</sup>は結合手とはならず、当該有機残基となる。

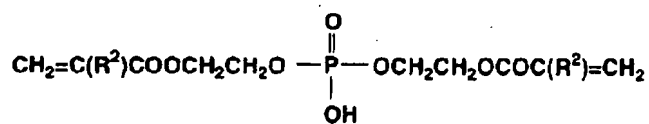
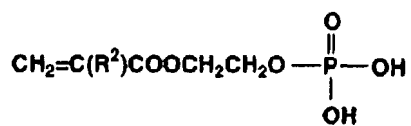
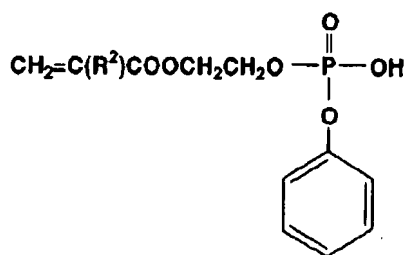
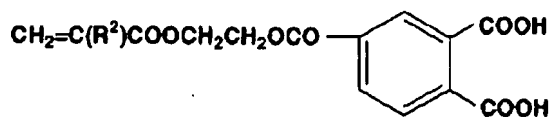
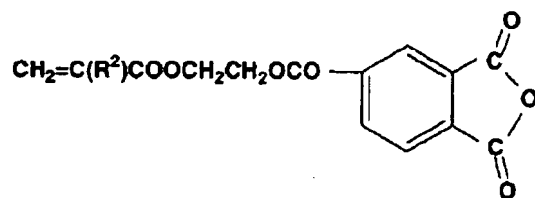
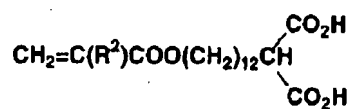
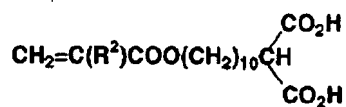
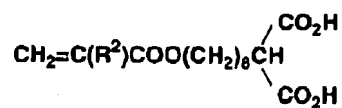
【0036】

【化11】

特開平11-116900







【0039】

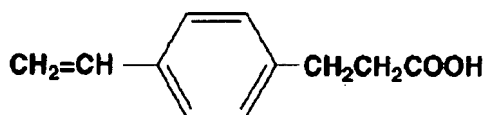
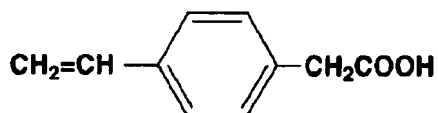
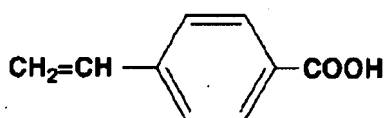
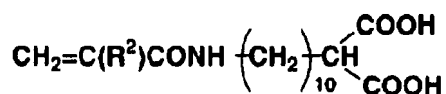
\* \* 【化13】

特開平11-116900

$$l + m + n = 3.5$$

7/6/2007, EAST Version: 2.1.0.14

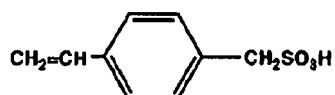
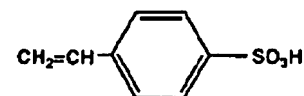
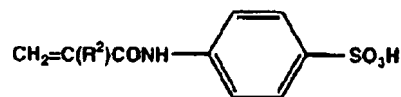
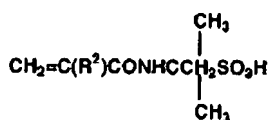
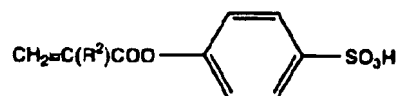
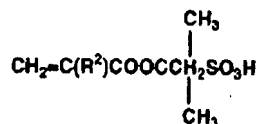
19



【0041】

【化15】

20



10

20

30

【0042】（但し、 $\text{R}^2$ は水素原子またはメチル基である。）

その他、ビニル基に直接リン酸基が結合したビニルホスホン酸類や、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸等も酸性基含有重合性単量体の好ましい具体例として挙げられる。

【0043】上述のラジカル重合性単量体は単独で又は二種以上を混合して用いることができる。特に貴金属への接着とともに、歯質等の生体の硬組織や卑金属への接着性が要求される歯科用レジセメントとして本発明の接着性組成物を使用する場合は、ラジカル重合性単量体の一部に酸性基含有重合性単量体を配合するのが好適である。この場合、酸性基含有重合性単量体は全ラジカル重合性単量体を基準に10重量%～50重量%の配合が好ましく、特に15重量%～40重量%の配合がより好

ましい。

【0044】本発明の接着性組成物には、さらに重合開始剤が配合される。この重合開始剤は、ラジカル機構により上述のラジカル重合性単量体を重合しうる公知のラジカル重合開始剤が制限なく使用される。

【0045】代表的な重合開始剤としては、有機過酸化物とアミン類、有機過酸化物類及びアミン類とスルフィン酸塩類、酸性化合物とアリールボレート類、バルビツール酸、アルキルボラン等の化学重合開始剤、アリールボレート類と光酸発生剤類、 $\alpha$ -ジケトン類と第三級アミン類、チオキサントン類と第三級アミン類及び $\alpha$ -アミノアセトフェノン類等の光重合開始剤が挙げられる。

【0046】上記有機過酸化物類を具体的に例示すると、 $t$ -ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ジ $t$ -ブチル、過酸化ジクミル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を配合して使用することができる。

【0047】アミン類としては、アミノ基がアリール基に結合した第二級又は第三級アミン類が好ましく、具体的に例示すると、 $N$ -メチルアニリン、 $N$ -メチル- $p$ -トルイジン、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジエチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジ- $n$ -ブチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジベンジルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル- $p$ -トルイジン、 $N$ ,  $N$ -ジエチル- $p$ -トルイジン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル- $m$ -トルイジン、 $p$ -ブromo- $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリン、 $m$ -クロロ- $N$ ,  $N$ -ジメチルアニリン、 $p$ -ジメチルアミノベンズアルデヒド、 $p$ -ジメチルアミノアセトフェノン、 $p$ -ジメチルアミノ安息香酸、 $p$ -ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、 $p$ -ジメチルアミノ安息香酸アミルエステル、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアンスラニリックアシッドメチルエステル、 $N$ ,  $N$ -ジヒドロキシエチルアニリン、 $N$ ,  $N$ -ジヒドロキシエチル- $p$ -トルイジン、 $p$ -ジメチルアミノフェネチルアルコール、 $p$ -ジメチルアミノスチルベン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル-3, 5-キシリジン、4-ジメチルアミノピリジン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル- $\alpha$ -ナフチルアミン、 $N$ ,  $N$ -ジメチル- $\beta$ -ナフチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、 $N$ -メチルジエタノールアミン、 $N$ -エチルジエタノールアミン、 $N$ ,  $N$ -ジメチルヘキシルアミン、 $N$ ,  $N$ -ジメチルデシルアミン、 $N$ ,  $N$ -ジメチルスチアールアミン、 $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノエチルメタクリレート、 $N$ ,  $N$ -ジエチルアミノエチルメタクリレート、2, 2'-( $n$ -ブチルイミノ)ジエタノール等が挙げられ、これらも単独又は2種以上を配合して使用することができる。

【0048】スルフィン酸塩類としては、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、 $p$ -トルエンスルフィン酸ナトリウム、 $p$ -トルエンス

ルフィン酸リチウム、 $p$ -トルエンスルフィン酸カリウム、 $m$ -ニトロベンゼンスルフィン酸ナトリウム、 $p$ -フルオロベンゼンスルフィン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0049】アリールボレート類としてはテトラフェニルホウ素、テトラ( $p$ -フルオロフェニル)ホウ素、テトラ( $p$ -クロロフェニル)ホウ素、トリアルキル( $p$ -フルオロフェニル)ホウ素、トリアルキル(3, 5-ビストリフルオロメチル)フェニルホウ素、ジアルキルジフェニルホウ素、ジアルキルジ( $p$ -クロロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ( $p$ -フルオロフェニル)ホウ素、ジアルキルジ(3, 5-ビストリフルオロメチル)フェニルホウ素、モノアルキルトリフェニルホウ素、モノアルキルトリ( $p$ -クロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ( $p$ -フルオロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(3, 5-ビストリフルオロメチル)フェニルホウ素(アルキル基は $n$ -ブチル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ドデシル基等)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩等が挙げられる。

【0050】バルビツール酸としては5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等を挙げることができる。

【0051】アルキルボランとしてはトリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物等が好適に使用される。

【0052】光酸発生剤としては、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブクロメチル)- $s$ -トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリブクロメチル)- $s$ -トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-( $p$ -メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-( $p$ -メチルチオフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-( $p$ -クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-( $p$ -ブクロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-( $p$ -メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2- $n$ -プロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)- $s$ -トリアジン、2-( $p$ -メトキシスチリル)-4, 6-ビス

## 23

(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(o-メトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-ブトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン等のハロメチル基置換-s-トリアジン誘導体類や、ジフェニルヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム、p-tert-ブチルフェニルフェニルヨードニウム、メトキシフェニルフェニルヨードニウム、p-オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウム等のクロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホネート等のジフェニルヨードニウム塩化合物類が例示される。

【0053】また、上記光酸発生剤を増感分解させることができるクマリン系色素類の添加も好ましく、好適に使用されるクマリン系色素類を具体的に例示すると、3-チエノイルクマリン、3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイルクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)クマリン、3-チエノイル-7-メトキシクマリン、7-メトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-7-メトキシクマリン、5, 7-ジメトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5, 7-ジメトキシクマリン、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-シアノベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)クマリン、3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(p-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン、3-カルボキシ-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-カルボキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-10-(ベンゾチアゾイル)-11-オキソ-1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシ

## 24

シ)-3, 3'-ビスクマリン、3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズオキサゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(5'-フェニルチアジアゾイル-2')-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズチアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(4-シアノ-7-ジエチルアミノ)クマリン等を挙げることができる。

【0054】 $\alpha$ -ジケトン類としては、カンファーキノン、ベンジル、 $\alpha$ -ナフチル、アセトナフテン、ナフトキノン、p, p'-ジメトキシベンジル、p, p'-ジクロロベンジルアセチル、1, 2-フェナントレンキノン、1, 4-フェナントレンキノン、3, 4-フェナントレンキノン、9, 10-フェナントレンキノン等が好適に使用できる。

【0055】チオキサントン類として2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

【0056】 $\alpha$ -アミノアセトフェノン類として2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1等が挙げられる。

【0057】これら重合開始剤は単独であるいはその複数を組み合わせて用いることが可能である。重合開始剤の配合量は特に制限されるものではないが、ラジカル重合性単量体100重量部に対し0.01~10重量部が好ましく、0.1~5重量部の配合がより好ましい。

【0058】本発明の接着性組成物には、さらにフィラーを配合することが本発明の接着性組成物の硬化体の機械的強度、耐水性を向上させるという観点から好ましい。また、フィラーを配合することにより、接着性組成物の粘度や流動性を調節することができる。このフィラーとしては、公知の有機フィラー、無機フィラーを限定なく使用することができる。

【0059】有機フィラーを具体的に例示すると、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、メチルメタクリレート-エチルメタクリレート共重合体、エチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体、メチルメタクリレート-トリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、塩素化ポリエチレン、ナイロン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート等が挙げられる。

【0060】無機フィラーを具体的に例示すると、石英、無定形シリカ、シリカジルコニア、フルオロアルミノシリケート、クレー、酸化アルミニウム、タルク、雲母、カオリン、ガラス、硫酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸カルシウム等が挙げられる。

【0061】さらに、これら無機フィラーは、シランカップリング剤に代表される表面処理剤で処理することが、重合性単量体とのなじみをよくし、機械的強度や耐水性を向上させる上で望ましい。表面処理の方法は公知の方法で行えばよく、シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が好適に用いられる。

【0062】また、上記種々の無機フィラーを分散、含有したラジカル重合性単量体混合物を重合硬化させて得られる無機酸化物とポリマーの複合体を粉砕して得られる無機有機複合フィラーも好適に使用される。

【0063】これらフィラーの形状は特に限定されず、通常の粉砕により得られる様な粉砕形フィラーあるいは球状フィラーでもよい。フィラーの粒子径は、特に限定されるものではないが、操作性の点で100μm以下のものが好適に使用される。

【0064】また、フィラーの配合量は所望される粘度や機械的強度等に応じて適宜決定される。特に、接着性組成物の硬化体の機械的強度が必要な場合には、ラジカル重合性単量体100重量部に対し該フィラーを100~1200重量部添加するのが好ましく、さらには300~1000重量部添加するのがより好ましい。

【0065】本発明の接着性組成物において、その性能を低下させない範囲で、必要に応じてハイドキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ブチルヒドロキシルエン等の重合禁止剤や公知の紫外線吸収剤、顔料、有機溶媒、増粘剤等を添加することも可能である。有機溶媒としては、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類、

またはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、トルエン、ジクロロメタン、酢酸エチル等が挙げられる。これら有機溶媒は必要に応じて複数を混合して用いることも可能である。

【0066】本発明の接着性組成物において、全成分が必ずしも同一包装中に存在する必要はなく、例えば、前記重合性メルカプトチアジアゾール誘導体、ラジカル重合性単量体、重合開始剤及びフィラーを組成とする場合、包装形態は保存安定性を損なわない事を条件に適宜決定することができる。例えば、重合性メルカプトチアジアゾール誘導体、ラジカル重合性単量体、重合開始剤の主成分及びフィラーからなるペーストと、ラジカル重合性単量体、重合開始剤の補助成分及びフィラーからなるペーストを別個に包装し、使用時に混合することも可能である。さらには、重合性メルカプトチアジアゾール誘導体及びラジカル重合性単量体を主成分とする液と重合開始剤及びフィラーを主成分とする粉とを別個に包装し、使用時に液と粉を混合することも可能である。

【0067】

【発明の効果】本発明の接着性組成物は重合性メルカプトチアジアゾール誘導体を含有するため、金属、特に貴金属や貴金属合金との接着性に優れる。また、フィラーを含有する接着組成物は、該組成物を重合させた硬化体が機械的強度に優れる。これらに加えて、本発明の接着性組成物は接着耐久性に優れ接着体の接着強さが長期に亘って保持され、しかも保存安定性にも優れるので長期間保存しても接着時の接着能力は低下しない。

【0068】従って、本発明の組成物は歯科用接着材料として好適であり、特に金属製の補綴物と歯質との接着に極めて有効である。

【0069】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0070】実施例中に使用した化合物の略称または構造を下に示す。

【0071】(1) 略称または構造

MAC-10: 11-メタクリロイルオキシ-1, 1-ウンデカン

ジカルボン酸

PM2: ビス(2-メタクリロイルオキシエチル)

ハイドロジェンホスフェート

4-META: 4-メタクリロイルオキシエチルトリメリレート無水物

AMPS: 2-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸

3G: トリエチレングリコールジメタクリレート

D-2, 6E: 2, 2-ビス(4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン

NPG: ネオペンチルグリコールジメタクリレート

BPO: 過酸化ベンゾイル

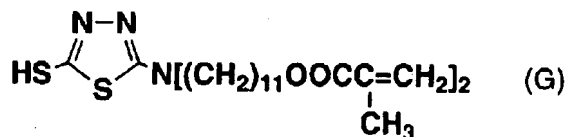
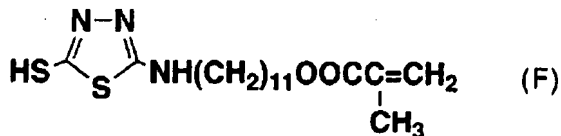
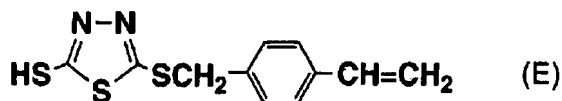
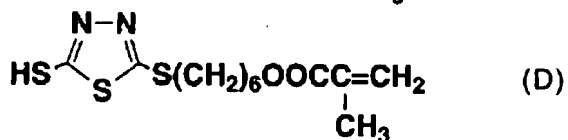
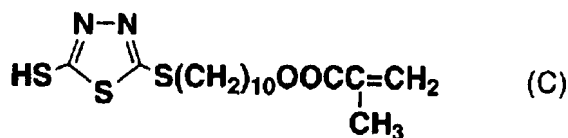
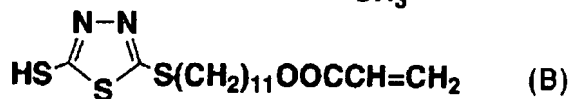
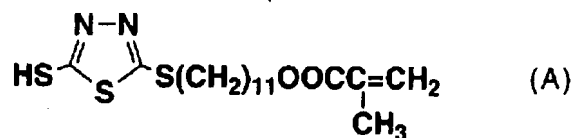
27

DMPT: N, N-ジメチル-p-トルイジン  
 DEPT: N, N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン  
 PBNa: テトラフェニルホウ素ナトリウム  
 PTSNa: p-トルエンスルフィン酸ナトリウム  
 CQ: カンファーキノン  
 DMBE: 4-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル  
 DMEM: N, N-ジメチルアミノエチル メタクリレート  
 DMA: p-ジメチルアミノアセトフェノン  
 F1: 平均粒径9μmの石英粉末(非球形状の粉砕品)  
 をγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン  
 で表面処理したフィラー

28

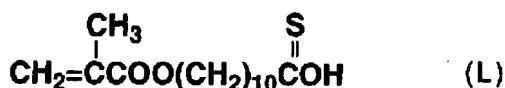
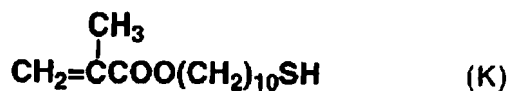
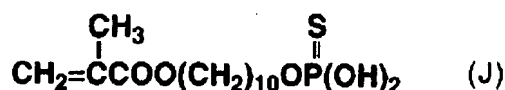
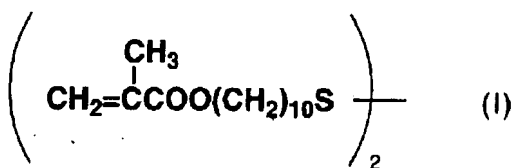
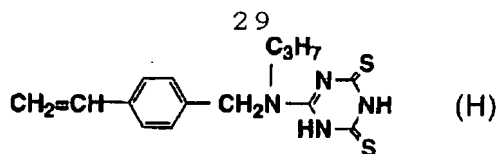
\* F2: 平均粒径0.2μmの球状のシリカ-ジルコニア  
 をγ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン  
 で表面処理したフィラー  
 F3: 200重量部のF2をbis-GMA60重量部  
 と3G40重量部の混合溶液に充填してペースト状とし  
 たものを触媒にアゾビスイソブチロニトリルを用いて加  
 熱重合し、得られた硬化物を粉砕して得た平均粒径20  
 μmの無機有機複合フィラー  
 F4: ポリメチルメタクリレートを粉砕して得た平均粒  
 径50μmの有機フィラー  
 【0072】  
 【化16】

\*



【0073】

【化17】



【0074】(2) 純金、歯科用貴金属合金に対する接着強さ

被着体である歯科用金-銀-パラジウム合金「金バラ12」(トーワ技研社製10×10×3mm)、純金板(10×10×3mm)をそれぞれ#1500の耐水研磨紙で磨いた後にサンドブラスト処理し、その処理面に接着面積を固定するために4mmφの穴を開けた接着テープを貼り付けた。この面に実施例または比較例の接着性組成物を直接充填した。次いで、あらかじめサンドブラスト処理を行った8mmφ×18mmの純銀製丸棒(実施例1~2)あるいはSUS304製丸棒(実施例

30

3~28、比較例1~3)を接着面に押しつけて接着を行った。余剰の接着性組成物を除去し、1時間後に接着試験片を37℃水中に浸漬した。24時間後、島津製作所製オートグラフ(クロスヘッドスピード10mm/分)を用いて引張接着強さを測定した。各々6個の試験片の測定値を平均し、測定結果とした。

#### 【0075】実施例1

0.02gのメルカプトチアジアゾール誘導体A、10gの2,2-ビス(4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン(D-2.6E)、0.2gの過酸化ベンゾイル、0.2gのカンファーキノンから成る組成物Aと10gの2,2-ビス(4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン(D-2.6E)、0.2gのN,N-ジメチル-p-トルイジン(DMPT)、0.2gのN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMEM)から成る組成物Bをあらかじめ別個に調製し、使用直前にこれらA、Bの組成物を1:1の重量比で練和したものを接着性組成物として、純金、歯科用貴金属合金「金バラ12」に対する接着強度を測定した。その結果、純金に対し20.9MPa、金バラ12に対し22.1MPaの高い接着強さを得た。

#### 【0076】実施例2~28

実施例1と同様に表1及び表2に示す組成の組成物A、組成物Bをそれぞれ調製した。使用直前に、組成物A、組成物Bを1:1の重量比で練和し表3及び表4に示す組成の接着性組成物を調製し、純金、歯科用貴金属合金「金バラ12」に対する接着強度を測定した。その結果、表3及び表4に示したように、いずれの組成においても高い接着強さが得られた。

#### 【0077】

#### 【表1】



	組成物A(重量部)					組成物B(重量部)				
	チンアゾール誘導体	ラジカル重合性基含有重合性単量体	ラジカル重合性単量体		重合開始剤	フラー	チンアゾール誘導体	ラジカル重合性単量体	重合開始剤	フラー
			活性基含有重合性単量体	その他重合性単量体						
実施例1	A (0.2)	-	D-2.6E (100)	BPO+CQ (2)×(2)	-	-	D-2.6E (100)	DMPT+DMEM (2)×(2)	-	-
実施例2	A (0.2)	-	D-2.6E (100)	BPO (2)	-	-	3G (100)	DEPT (2)	-	-
実施例3	A (0.2)	MAC-10+PM2 (30)×(30)	D-2.6E (40)	BPO+CQ (2)×(2)	-	-	D-2.6E (100)	DMPT+DMA (2)×(2)	-	-
実施例4	A (30)	MAC-10 (50)	D-2.6E (50)	-	-	-	D-2.6E+3G (60)×(40)	PBNa (20)	-	-
実施例5	A (2.0)	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	BPO+CQ (2)×(2)	F1+F2 (200)×(200)	-	D-2.6E (100)	DMPT+DMEM (2)×(2)	F1+F2 (200)×(200)	-
実施例6	A (2.0)	MAC-10 (30)	D-2.6E (70)	BPO (2)	F1+F2 (200)×(200)	-	D-2.6E (100)	DEPT (2)	F1+F2 (200)×(200)	-
実施例7	A (1.0)	MAC-10 (60)	3G (40)	BPO (2)	F1+F2 (200)×(200)	-	3G (100)	DMPT+PTSNa (2)×(2)	F1+F2 (200)×(200)	-
実施例8	A (1.0)	MAC-10 (80)	D-2.6E (20)	BPO+CQ (2)×(2)	F1 (350)	-	3G+NPG (60)×(40)	DMPT+DMBE (2)×(2)	F1 (350)	-
実施例9	A (1.0)	PM2 (80)	D-2.6E (20)	BPO+CQ (1)×(1)	F1+F2 (150)×(150)	-	D-2.6E+NPG (40)×(60)	DMPT+DMEM (1)×(1)	F1+F2 (150)×(150)	-
実施例10	A (2.0)	4-META (80)	D-2.6E (20)	BPO+CQ (2)×(2)	F2 (400)	-	D-2.6E (100)	DMPT+DMEM+PTSNa (2)×(2)×(2)	F2 (400)	-
実施例11	A (5.0)	AMPS (30)	NPG (70)	BPO+CQ (2)×(2)	F1+F2 (200)×(200)	-	A (5.0)	DEPT+DMBE+PBNa (2)×(2)×(2)	F1+F2 (200)×(200)	-
実施例12	-	MAC-10 (60)	NPG (40)	-	F1+F2 (200)×(200)	-	A (15)	PBNa (15)	F1+F2 (200)×(200)	-
実施例13	-	MAC-10+PM2 (10)×(40)	D-2.6E (50)	-	F1 (3)	-	A (0.2)	PBNa (1)	F1 (3)	-
実施例14	-	MAC-10+AMPS (70)×(10)	D-2.6E (20)	-	F1+F2 (200)×(250)	-	A (2.0)	PBNa (6)	F1+F2 (200)×(250)	-

【0078】

\* \* 【表2】

33

34

	組成物A(重量部)					組成物B(重量部)			
	チンクアール誘導体	ラジカル重合性単量体		重合開始剤	フィラー	チンクアール誘導体	ラジカル重合性単量体	重合開始剤	フィラー
		酸性基含有重合性単量体	その他重合性単量体						
実施例15	A (40)	MAC-10 (50)	D-2.6E (50)	BPO (2)	F1+F2 (300)+(300)	-	D-2.6E (100)	DMPT+PTSNa (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
実施例16	B (20)	MAC-10 (80)	D-2.6E (20)	BPO+CG (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)	-	D-2.6E+NPG (40)+(60)	DMPT+DMEM (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
実施例17	C (0.6)	MAC-10 (60)	D-2.6E (40)	BPO (2)	F3 (450)	-	NPG (100)	DEPT (2)	F3 (450)
実施例18	C (20)	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	BPO+CG (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)	-	D-2.6E+3G (40)+(60)	DMPT+DMBE (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
実施例19	C (20)	MAC-10 (80)	NPG (20)	BPO (2)	F1+F2 (200)+(200)	-	NPG (100)	DEPT (2)	F1+F2 (200)+(200)
実施例20	C (10)	MAC-10 (60)	D-2.6E (40)	BPO (0.2)	F4 (400)	-	D-2.6E+NPG (40)+(60)	DMPT+PBNa (0.2)+(0.2)	F4 (400)
実施例21	D (20)	MAC-10 (60)	D-2.6E (40)	BPO (2)	F1+F2 (250)+(250)	-	D-2.6E+NPG (20)+(80)	DMPT+PTSNa (2)+(2)	F1+F2 (250)+(250)
実施例22	D (10)	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	BPO+CG (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)	-	D-2.6E (100)	DMPT+DMEM (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
実施例23	D (20)	MAC-10+PM2 (20)+(40)	D-2.6E (40)	BPO (1)	F3 (450)	-	D-2.6E+NPG (50)+(50)	DEPT (1)	F3 (450)
実施例24	D (40)	MAC-10 (60)	D-2.6E (40)	BPO (2)	F1+F2 (250)+(250)	-	D-2.6E (100)	DMPT+PTSNa (2)+(2)	F1+F2 (250)+(250)
実施例25	D (10)	PM2+4-META (40)+(10)	D-2.6E (50)	-	F1+F2 (200)+(200)	-	D-2.6E+NPG (70)+(30)	PBNa (6)	F1+F2 (200)+(200)
実施例26	E (20)	PM2 (80)	D-2.6E (20)	BPO+CG (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)	-	D-2.6E+3G (20)+(80)	DEPT+DMBE (2)+(2)	F1+F2 (300)+(300)
実施例27	F (20)	MAC-10 (70)	D-2.6E (30)	BPO+CG (2)+(2)	F1+F2 (200)+(200)	-	D-2.6E (100)	DEPT+DMEM+PTSNa (2)+(2)+(2)	F1+F2 (200)+(200)
実施例28	G (0.2)	MAC-10+AMPS (20)+(10)	D-2.6E (70)	BPO (2)	F1 (5)	-	D-2.6E+NPG (20)+(80)	DMPT+PBNa (2)+(4)	F1 (5)

【0079】

\* \* 【表3】

35

36

	最終組成(重量部)					フイバー	接着強さ/MPa	
	アシアゾール誘導体	ラジカル重合性単量体			重合開始剤		純金	金バラ12
		酸性基含有重合性単量体	その他重合性単量体	重合性単量体				
実施例1	A (0.1)	—	D-2.6E (100)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (1)×(1)×(1)×(1)	—	20.9	22.1	
実施例2	A (0.1)	—	D-2.6E+3G (50)×(50)	BPO+DEPT (1)×(1)	—	19.3	19.8	
実施例3	A (0.1)	MAC-10+PM2 (15)×(15)	D-2.6E (70)	BPO+CQ+DMPT+DMA (1)×(1)×(1)×(1)	—	19.5	20.1	
実施例4	A (15.0)	MAC-10 (25)	D-2.6E+3G (55)×(20)	PBNA (10)	—	17.9	18.4	
実施例5	A (1.0)	MAC-10 (20)	D-2.6E (80)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (1)×(1)×(1)×(1)	F1+F2 (200)×(200)	25.6	26.4	
実施例6	A (1.0)	MAC-10 (15)	D-2.6E (85)	BPO+DEPT (1)×(1)	F1+F2 (200)×(200)	24.9	25.7	
実施例7	A (0.5)	MAC-10 (30)	3G (70)	BPO+DMPT+PTSNa (1)×(1)×(1)	F1+F2 (200)×(200)	25.6	25.3	
実施例8	A (0.5)	MAC-10 (40)	D-2.6E+3G+NPG (10)×(30)×(20)	BPO+CQ+DMPT+DMBE (1)×(1)×(1)×(1)	F1 (350)	24.6	25.1	
実施例9	A (0.5)	PM2 (40)	D-2.6E+NPG (30)×(30)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (0.5)×(0.5)×(0.5)×(0.5)	F1+F2 (150)×(150)	23	22.7	
実施例10	A (1.0)	4-META (40)	D-2.6E (60)	BPO+CQ+DMPT+DMEM+PTSNa (1)×(1)×(1)×(1)×(1)	F2 (400)	24	23.6	
実施例11	A (5.0)	AMPS (15)	NPG (85)	BPO+CQ+DEPT+DMBE+PBNA (1)×(1)×(1)×(1)×(1)	F1+F2 (200)×(200)	22.1	21.4	
実施例12	A (7.5)	MAC-10 (30)	NPG (70)	PBNA (7.5)	F1+F2 (200)×(200)	21.5	20.9	
実施例13	A (0.1)	MAC-10+PM2 (5)×(20)	D-2.6E (75)	PBNA (0.5)	F1 (3)	20.7	20.7	
実施例14	A (1.0)	MAC-10+AMPS (35)×(5)	D-2.6E (60)	PBNA (3)	F1+F2 (200)×(250)	24.1	24.7	

【0080】

\* 40 \* 【表4】

	最終組成(重量部)					717- F1+F2	接着強さ/MPa	
	チンクアゾール 誘導体	ラジカル重合性単量体		重合開始剤	純金		金バラ12	
		酸性基含有 重合性単量体	その他 重合性単量体					
実施例15	A (2.0)	MAC-10 (25)	D-2.6E (75)	BPO+DMPT+PTSNa (1)×(1)×(1)	F1+F2 (300)×(300)	25.2	25.5	
実施例16	B (1.0)	MAC-10 (40)	D-2.6E+NPG (30)×(30)	BPO+CG+DMPT+DMEM (1)×(1)×(1)×(1)	F1+F2 (300)×(300)	24.9	25.1	
実施例17	C (0.3)	MAC-10 (30)	D-2.6E+NPG (20)×(50)	BPO+DEPT (1)×(1)	F3 (450)	23.1	23.2	
実施例18	C (1.0)	MAC-10 (20)	D-2.6E+3G (50)×(30)	BPO+CG+DMPT+DMBE (1)×(1)×(1)×(1)	F1+F2 (300)×(300)	24.4	24.9	
実施例19	C (1.0)	MAC-10 (40)	NPG (60)	BPO+DEPT (1)×(1)	F1+F2 (200)×(200)	20.1	20.2	
実施例20	C (0.5)	MAC-10 (30)	D-2.6E+NPG (40)×(30)	BPO+DMPT+PBNa (0.1)×(0.1)×(0.1)	F4 (400)	20.7	22.1	
実施例21	D (1.0)	MAC-10 (30)	D-2.6E+NPG (30)×(40)	BPO+DMPT+PTSNa (1)×(1)×(1)	F1+F2 (250)×(250)	24.8	25.1	
実施例22	D (0.5)	MAC-10 (20)	D-2.6E (80)	BPO+CG+DMPT+DMEM (1)×(1)×(1)×(1)	F1+F2 (300)×(300)	21.9	22.4	
実施例23	D (1.0)	MAC-10+PM2 (10)×(20)	D-2.6E+NPG (45)×(25)	BPO+DEPT (0.5)×(0.5)	F3 (450)	24.3	24.8	
実施例24	D (2.0)	MAC-10 (30)	D-2.6E (70)	BPO+DMPT+PTSNa (1)×(1)×(1)	F1+F2 (250)×(250)	24	24.7	
実施例25	D (0.5)	PM2+4-META (20)×(5)	D-2.6E+NPG (60)×(15)	PBNa (3)	F1+F2 (200)×(200)	23.8	24.8	
実施例26	E (1.0)	PM2 (40)	D-2.6E+3G (20)×(40)	BPO+CG+DEPT+DMBE (1)×(1)×(1)×(1)	F1+F2 (300)×(300)	19.5	20.1	
実施例27	F (1.0)	MAC-10 (35)	D-2.6E (65)	BPO+CG+DEPT+DMEM+PTSNa (1)×(1)×(1)×(1)×(1)	F1+F2 (200)×(200)	22.9	23.6	
実施例28	G (0.1)	MAC-10+AMPS (10)×(5)	D-2.6E+NPG (45)×(40)	BPO+DMPT+PBNa (1)×(1)×(2)	F1 (5)	21.1	20.7	

## 【0081】比較例1～3

実施例1と同様に表5に示す組成の組成物A、組成物Bをそれぞれ調製した。使用直前に、組成物A、組成物Bを1:1の重量比で練和し表6に示す組成の接着性組成物を調製し、純金、歯科用貴金属合金「金バラ12」に対する接着強さを測定した。その結果、表6に示したように、該メルカプトチアゾール誘導体を添加しなかった例(比較例1)ではいずれの金属に対しても接着強さは低下した。さらに、ラジカル重合性単量体を添加しなかった場合(比較例2)では両組成物が粉末であり、接着試験が不可能であるため、また、重合開始剤を添加\*50

40\*しなかった場合(比較例3)では得られた接着性組成物が硬化しないため、いずれの金属に対する接着強さも、0MPaであった。

## 【0082】

## 【表5】

	組成物A(重量部)					組成物B(重量部)		
	チンアゾール誘導体	ラジカル重合性単量体		重合開始剤	フイラー	チンアゾール誘導体	ラジカル重合性単量体	重合開始剤
		酸性基含有重合性単量体	その他重合性単量体					
比較例1	—	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	BPO+CQ (2)×(2)	F1+F2 (250)×(250)	—	D-2.6E (100)	DMPT+DMEM (2)×(2)
比較例2	A (0.2)	—	—	BPO+CQ (2)×(2)	F1+F2 (250)×(200)	—	—	DEPT+DMBE (2)×(2)
比較例3	A (0.2)	MAC-10 (40)	D-2.6E (60)	—	F1+F2 (250)×(250)	—	D-2.6E (100)	—

【0083】  
【表6】

	最終組成(重量部)					接着強度／MPa	
	チンアゾール誘導体	ラジカル重合性単量体		重合開始剤	フイラー	純金	金バラ12
		酸性基含有重合性単量体	その他重合性単量体				
比較例1	—	MAC-10 (20)	D-2.6E (80)	BPO+CQ+DMPT+DMEM (1)×(1)×(1)×(1)	F1+F2 (250)×(250)	12.3	10.9
比較例2	A (0.1)	—	—	BPO+CQ+DEPT+DMBE (1)×(1)×(1)×(1)	F1+F2 (250)×(200)	0	0
比較例3	A (0.1)	MAC-10 (20)	D-2.6E (80)	—	F1+F2 (250)×(250)	0	0

40 【0084】実施例29

実施例1で使用した組成物A及び組成物Bを用いて、実施例1～28と同様に試験片を作製した。これらの試験片は接着耐久性を評価する目的で接着1時間後に37℃水中に浸漬し、24時間経過後4℃と60℃の恒温水槽中に1分間ずつ交互に浸漬する熱サイクル試験を5000回行い、引張接着強さを測定した。その結果を表7に示す。

【0085】実施例30～56および比較例4～5

実施例2～28で使用した組成物A及び組成物Bをそれぞれ用いて、実施例29と同様に接着耐久性を評価した

(実施例30～56)。一方、比較対象として、実施例6の組成物においてチアジアゾール誘導体のかわりにトリアジンジチオン誘導体(H)(比較例4)及びジスルフィド結合を有する化合物(I)(比較例5)を用いた\*

\*組成物を調製し、実施例29と同様に接着耐久性を評価した。その結果を表7に示す。

【0086】

【表7】

	接着強さ/MPa			接着強さ/MPa	
	純金	金パラ12		純金	金パラ12
実施例29	18.4(20.9)	20.8(22.1)	実施例44	24.6(24.9)	25.8(25.1)
実施例30	18.1(19.3)	18.5(19.8)	実施例45	22.1(23.1)	22.4(23.2)
実施例31	17.3(19.5)	20.1(20.1)	実施例46	24.8(24.4)	24.1(24.9)
実施例32	16.9(17.9)	17.2(18.4)	実施例47	18.2(20.1)	19.8(20.2)
実施例33	25.1(25.8)	25.9(26.4)	実施例48	21.3(20.7)	22.3(22.1)
実施例34	23.9(24.9)	24.6(25.7)	実施例49	23.5(24.8)	24.3(25.1)
実施例35	25.8(25.6)	25.3(25.3)	実施例50	22.3(21.9)	22.8(22.4)
実施例36	23.9(24.6)	24.7(25.1)	実施例51	24.5(24.3)	24.6(24.8)
実施例37	21.5(23.0)	23.5(22.7)	実施例52	23.1(24.0)	24.6(24.7)
実施例38	22.6(24.0)	23.5(23.6)	実施例53	23.6(23.8)	24.1(24.8)
実施例39	20.9(22.1)	20.9(21.4)	実施例54	18.8(19.5)	18.6(20.1)
実施例40	21.3(21.5)	20.4(20.9)	実施例55	22.4(22.8)	21.5(23.6)
実施例41	19.5(20.7)	19.6(20.7)	実施例56	20.4(21.1)	18.5(20.7)
実施例42	24.2(24.1)	24.8(24.7)	比較例4	6.2(13.1)	7.1(13.8)
実施例43	24.9(25.2)	24.3(25.5)	比較例5	7.4(15.2)	7.3(14.9)

【0087】いずれの組成物を用いた場合(実施例29～56)にも、熱サイクル試験後の各種金属の接着強さは初期の接着強さ(表7中の( )内の数値)に比べて大きく低下することはなかった。これに対して比較例4及び5では接着強さの大きな低下が見られた。

【0088】実施例57

実施例1で使用した組成物A及び組成物Bを調製した後、組成物の保存安定性を評価する目的で該組成物を37℃の恒温で2ヶ月間保存した。保存後の組成物を用いて、実施例1～28と同様に試験片を作製し、引張接着強さを測定した。その結果を表8に示す。

【0089】実施例58～84および比較例6～8 ※

※実施例2～28で使用した組成物A及び組成物Bを37℃で2ヶ月間保存し、実施例57と同様に保存安定性を評価した(実施例58～84)。一方、比較対象として、実施例6の組成物においてチアジアゾール誘導体のかわりにチオリン酸基を有する化合物(J)(比較例6)、ω-メルカプト基を有する化合物(K)(比較例7)及びチオカルボン酸を有する化合物(L)(比較例8)を用いた組成物を調製し、実施例57と同様に保存安定性を評価した。その結果を表8に示す。

【0090】

【表8】

	接着強さ/MPa			接着強さ/MPa	
	純金	金パラ12		純金	金パラ12
実施例57	19.9(20.9)	21.8(22.1)	実施例73	22.5(23.1)	21.9(23.2)
実施例58	19.6(19.3)	20.3(19.8)	実施例74	24.9(24.4)	24.5(24.9)
実施例59	20.1(19.5)	19.8(20.1)	実施例75	18.5(20.1)	19.7(20.2)
実施例60	16.8(17.9)	18.6(18.4)	実施例76	21.8(20.7)	21.6(22.1)
実施例61	25.5(25.6)	25.8(28.4)	実施例77	23.2(24.8)	24.1(25.1)
実施例62	24.6(24.9)	25.3(25.7)	実施例78	22.9(21.9)	21.8(22.4)
実施例63	25.0(25.6)	25.0(25.3)	実施例79	23.5(24.3)	25.0(24.8)
実施例64	25.2(24.8)	24.8(25.1)	実施例80	23.0(24.0)	24.0(24.7)
実施例65	21.9(23.0)	23.7(22.7)	実施例81	23.9(23.8)	23.8(24.8)
実施例66	24.3(24.0)	23.1(23.6)	実施例82	18.2(19.5)	21.3(20.1)
実施例67	21.8(22.1)	22.6(21.4)	実施例83	23.6(22.9)	23.9(23.6)
実施例68	21.6(21.5)	20.0(20.9)	実施例84	20.5(21.1)	19.8(20.7)
実施例69	19.1(20.7)	20.3(20.7)	比較例6	0(18.6)	0(19.8)
実施例70	24.8(24.1)	24.9(24.7)	比較例7	0(17.3)	0(18.5)
実施例71	25.2(25.2)	23.5(25.5)	比較例8	0(16.1)	0(16.1)
実施例72	23.6(24.9)	24.7(25.1)			

【0091】37℃で2ヶ月間保存した組成物を用いた場合(実施例57～84)にも、各種金属の接着強さは初期の接着強さ(表8中の( )内の数値)に比べて大きく低下することはなかった。これに対して比較例6、7★

★及び8では保存安定性が悪く、得られた接着性組成物が硬化せず各種金属に対する接着強さは0MPaであった。

【0092】